

NON-AQUEOUS INKS AND COATINGS CONTAINING CARBON PRODUCTS**Patent number:** DE69515129T**Publication date:** 2000-09-28**Inventor:** BELMONT A (US); ADAMS E (NO)**Applicant:** CABOT CORP (US)**Classification:**- **International:** C09D7/12; C09D11/00; C09C1/56; C09C3/08- **European:** C09C1/56; C09D7/12D2B; C09D11/00C2B2;
C09D11/02B4**Application number:** DE19956015129T 19951214**Priority number(s):** US19940356462 19941215; US19940356653 19941215;
WO1995US16454 19951214**Also published as:**

WO9618694 (A3)



WO9618694 (A2)



EP0797635 (A3)



EP0797635 (A2)



SI9520128 (A)

[more >>](#)[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE69515129T

Abstract of corresponding document: **WO9618694**

A non-aqueous coating or ink composition having incorporated therein a modified carbon product comprising carbon having attached a substituted or unsubstituted aromatic group is described. Also described is a modified carbon product comprising carbon and an attached organic group having a) an aromatic group and b) at least one group of the formula SO_2NR_2 or $SO_2NR(COR)$ wherein R is independently hydrogen, a C1-C20 substituted or unsubstituted alkyl, a C3-C20 substituted or unsubstituted alkenyl, (C2-C4 alkyleneoxy) xR' or a substituted or unsubstituted aryl; R' is hydrogen, a C1-C20 substituted or unsubstituted alkyl, a C3-C20 substituted or unsubstituted alkenyl, C1-C20 substituted or unsubstituted alkanoyl or substituted or unsubstituted aroyl; and x is from 1 to 40.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**Best Available Copy**



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Übersetzung der
europäischen Patentschrift
(97) EP 0 797 635 B 1
(10) DE 695 15 129 T 2

(51) Int. Cl. 7:
C 09 D 7/12
C 09 D 11/00
C 09 C 1/56
C 09 C 3/08

(21) Deutsches Aktenzeichen: 695 15 129.0
(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US95/16454
(95) Europäisches Aktenzeichen: 95 943 461.4
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 96/18694
(86) PCT-Anmeldetag: 14. 12. 1995
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: 20. 6. 1996
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 1. 10. 1997
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 16. 2. 2000
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28. 9. 2000

(30) Unionspriorität:
356462 15. 12. 1994 US
356653 15. 12. 1994 US

(72) Erfinder:
BELMONT, A., James, Acton, US; ADAMS, E.,
Curtis, Watertown, US

(73) Patentinhaber:
Cabot Corp., Boston, Mass., US

(74) Vertreter:
FUCHS, MEHLER, WEISS & FRITZSCHE, 81545
München

(84) Benannte Vertragstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC,
NL, PT, SE

(54) NICHT-WÄSSRIGE TINTEN UND ÜBERZUGSMITTEL ENTHALTEND KOHLENSTOFFPRODUKTE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 15 129 T 2

DE 695 15 129 T 2

95 943 461.4

CABOT CORPORATION

C 661

Pl/lu/ks/sg

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft nicht-wässrige Tinten und Überzugsmittel, die ein modifiziertes Kohlenstoff- bzw. Carbonprodukt enthalten.

Diskussion des Standes der Technik

Nicht-wässrige Tinten und Überzugs- bzw. Beschichtungsmittel werden für viele Anwendungen eingesetzt, in denen wässrige Vehikel nicht geeignet sind. Beispielsweise müssen Tinten, die auf hydrophobe, nicht-poröse Substrate wie Metall, Glas oder Kunststoffe aufgedruckt werden sollen, schnelltrocknend sein. Daher werden oftmals anstelle von Wasser Solventien wie Ketone, Ester, Alkohole oder Kohlenwasserstoffe verwendet. Derartige Tinten auf Solvensbasis finden breite Anwendung bei der industriellen Beschriftung von Kartonagen und verschiedenen Metall- oder Kunststoffbehältern und -komponenten. Spezielle Beispiele umfassen neue Tintenzusammensetzungen und Rollenoffsetglanz-Heat-set-Farbzusammensetzungen.

In bestimmten Situationen ist es auch erforderlich, dass Tinten und Beschichtungsmittel wasserresistent sind. Daher werden Harze in nicht-wässrigen Solventien von Tinten- und Beschichtungsformulierungen aufgelöst, um nach dem Trocknen die gewünschte Wasserresistenz bereitzustellen. In erster Linie werden derartige nicht-wässrige Überzüge auf Metall- und Kunststoffteilen von Automobilen eingesetzt.

In der Zusammenfassung der JP-6 128 154 wird eine Tintenzusammensetzung beschrieben, die durch Dispergieren von Oberflächen-behandeltem Ruß in einem Medium wie einem wasserlöslichen organischen Solvens hergestellt wurde. Der Ruß wird modifiziert, indem er mit einer organischen Verbindung in einem dispergierenden Medium erhitzt

21.03.100

wird. Die organische Verbindung kann unter anderem eine Aryl- oder Alkylarylgruppe umfassen.

In der US 2 867 540 wird die Verbesserung der Benetzbarkeit und der Mischeigenschaften von Ruß beschrieben, indem der Ruß mit einem Amin und Luft oder Sauerstoff bei einer spezifischen Temperatur behandelt wird. Das Produkt ist zur Verwendung in Gummizusammensetzungen bestimmt.

In dem Artikel "Covalent Modification of Carbon Surfaces" in J.Am.Chem.Soc. 1992, 114, 5883-5884 wird die elektrochemische Reduktion von Diazoniumsalzen in Gegenwart von Kohlenstoff beschrieben, die zu einer kovalenten Bindung von Arylgruppen an Kohlenstoff führt, wobei die gebundene Gruppe dann durch chemische Standardreaktionen modifiziert werden kann.

In der WO 92/13983 wird ein Verfahren zum Modifizieren von Kohlenstoff durch elektrochemische Reduktion von Diazoniumsalzen beschrieben, und es wird festgestellt, dass jede aromatische Gruppe auf diese Weise an Kohlenstoff gebunden werden kann.

In der WO 91/15425 wird die Behandlung von Ruß mit einem Mittel beschrieben, das mindestens eine langkettige Alkenyl- oder Alkylgruppe und mindestens eine Amingruppe zur Erhöhung der Dispergierbarkeit umfasst.

In der Zusammenfassung der SU-A-Y34062 wird eine wässrige Druckfarbe beschrieben, die einen Ruß umfasst, der oxidiert und mit einer Amingruppe wie Aminophenyl, 1-4-Butanol oder Phenylendiamin behandelt worden ist.

In der EP 0 475 075 wird eine wässrige Tintenzusammensetzung beschrieben, die Pigmentpartikel umfasst, an die polymerisierte vinylaromatische Salze gebunden sind; das aromatische Salz kann auf das Pigment chemisch aufgepropft oder auf seiner Oberfläche adsorbiert sein. Das Pigment kann ein Ruß sein.

Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine nicht-wässrige Beschichtungs- oder Tintenzusammensetzung, in die ein modifiziertes Kohlenstoff- bzw. Carbonprodukt eingebaut ist, das Kohlenstoff aufweist, an den eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe gebunden ist, wobei die aromatische Gruppe an den Kohlenstoff direkt gebunden ist. Der hier verwendete Kohlenstoff ist in der Lage, mit einem Diazoniumsalz unter Bildung des zuvor genannten modifizierten Kohlenstoffproduktes zu reagieren. Der Kohlenstoff kann kristalliner oder amorpher Art sein. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Graphit, Ruß, glasartigen Kohlenstoff und aktivierte Holzkohle oder aktivierten Kohlenstoff. Fein zerteilte Formen der zuvor genannten sind bevorzugt; es ist auch möglich, Gemische verschiedener Kohlenstoffe zu verwenden.

3.1.10.10

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Der hier verwendete Kohlenstoff ist in der Lage, mit einem Diazoniumsalz unter Bildung des zuvor genannten modifizierten Kohlenstoffproduktes zu reagieren. Der Kohlenstoff kann kristalliner oder amorpher Art sein. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Graphit, Ruß, glasartigen Kohlenstoff, aktivierte Holzkohle, aktivierte Kohlenstoff und Gemische davon. Fein zerteilte Formen der zuvor genannten sind bevorzugt; darüber hinaus ist es möglich, Gemische verschiedener Kohlenstoffe zu verwenden. Die modifizierten Kohlenstoffprodukte können durch Umsetzen von Kohlenstoff mit einem Diazoniumsalz in einem flüssigen Reaktionsmedium hergestellt werden, um mindestens eine organische Gruppe an die Kohlenstoffoberfläche zu binden. Das Diazoniumsalz kann die an den Kohlenstoff zu bindende organische Gruppe enthalten. Gemäß der Erfindung ist ein Diazoniumsalz eine organische Verbindung, die eine oder mehrere Diazoniumgruppen aufweist. Bevorzugte Reaktionsmedien umfassen Wasser, jedes Wasser enthaltende Medium und jedes Alkohol enthaltende Medium. Wasser ist das am meisten bevorzugte Medium. Diejenigen modifizierten Kohlenstoffprodukte, bei denen der Kohlenstoff Ruß ist und verschiedene Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der Internationalen Patentveröffentlichung Nr. WO 96/18688 mit dem Titel "Carbon Black Reacted with Diazonium Salts and Products", eingereicht am 14. Dezember 1995, beschrieben. Diejenigen modifizierten Kohlenstoffprodukte, bei denen der Kohlenstoff nicht Ruß ist, und verschiedene Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der Internationalen Patentveröffentlichung Nr. WO 96/18690 mit dem Titel "Carbon Materials Reacted with Diazonium Salts", eingereicht am 14. Dezember 1995, beschrieben.

Um die zuvor genannten modifizierten Kohlenstoffprodukte herzustellen, muss das Diazoniumsalz lediglich ausreichend stabil sein, um eine Reaktion mit dem Kohlenstoff zu erlauben. Die Reaktion kann daher mit einigen Diazoniumsalzen durchgeführt werden, die ansonsten als instabil und der Zersetzung unterliegend angesehen werden. Einige Zerfallsprozesse können mit der Reaktion zwischen dem Kohlenstoff und dem Diazoniumsalz konkurrieren und können die Gesamtzahl der an den Kohlenstoff gebundenen organischen Gruppen reduzieren. Die Reaktion kann darüber hinaus bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden, bei denen viele Diazoniumsalze zum Zerfall neigen können. Erhöhte Temperaturen können auch die Löslichkeit des Diazoniumsalzes in dem Reaktionsmedium in vorteilhafter Weise erhöhen und seine Handhabbarkeit während des Verfahrens verbessern. Erhöhte Temperaturen können jedoch auch zu einem Verlust an Diazoniumsalz aufgrund anderer Zerfallsprozesse führen. Die erfindungsgemäßen Diazoniumsalze können in situ hergestellt werden. Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen modifizierten Kohlenstoffprodukte keine Nebenprodukte oder Salze enthalten.

Ruß kann mit einem Diazoniumsalz umgesetzt werden, wenn er als eine verdünnte, leicht gerührte, wässrige Aufschämmung, oder in Gegenwart der richtigen Menge Wasser zur Bildung von Rußpellets vorliegt. Falls gewünscht, können Rußpellets unter Verwendung einer herkömmlichen Pelletisiertechnologie gebildet werden. Andere Kohlenstoffe können mit dem Diazoniumsalz auf ähnliche Weise umgesetzt werden. Darüber hinaus sollte, wenn modifizierte Kohlenstoffprodukte, bei denen ein anderer Kohlenstoff als Ruß zur Verwendung in nicht-wässrigen Tinten und Überzugs- bzw. Beschichtungsmitteln verwendet werden, der Kohlenstoff vor der Reaktion mit dem Diazoniumsalz vorzugsweise zu feinen Partikeln gemahlen werden, um unerwünschte Niederschläge in den Tinten und Beschichtungen zu verhindern.

Wie zuvor diskutiert wurde, kann das in der Reaktion mit dem Kohlenstoff eingesetzte Diazoniumsalz von einem primären Amin abgeleitet sein, das eine aromatische Gruppe aufweist und in der Lage ist, ein Diazoniumsalz, selbst ein instabiles, zu bilden. Die aromatische Gruppe kann substituiert oder unsubstituiert, verzweigt oder unverzweigt sein. Aromatische Gruppen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Arylgruppen (z.B. Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl und dergleichen), und Heteroarylgruppen (Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridinyl, Thienyl, Thiazolyl, Furyl, Triazinyl, Indolyl und dergleichen). Da die sterische Hinderung einer substituierten aromatischen Gruppe zunimmt, kann die Anzahl an aromatischen Gruppen, die an den Kohlenstoff aus der Reaktion zwischen dem Diazoniumsalz und dem Kohlenstoff gebunden wird, verringert sein.

Wenn die aromatische Gruppe substituiert ist, kann sie jede funktionelle Gruppe enthalten, die mit der Bildung eines Diazoniumsalzes kompatibel ist. Bevorzugte funktionelle Gruppen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, R, OR, COR, COOR, OCOR, Halogen, CN, NR₂, SO₂NR(COR), SO₂NR₂, NR(COR), CONR₂, NO₂ und N=NR. R ist unabhängig Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl (verzweigt oder unverzweigt), substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₂₀-Alkenyl, (C₂-C₄-Alkyleneoxy)_xR" oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl. R¹ ist unabhängig Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl (verzweigt oder unverzweigt), oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl. R" ist Wasserstoff, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₂₀-Alkenyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkanoyl, oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aroyl. Die ganze Zahl n beträgt 1-8 und vorzugsweise 2-4. Die ganze Zahl x beträgt 1-40 und vorzugsweise 2-25. Das Anion X" ist ein Halogenid oder ein von einer Mineral- oder organischen Säure abgeleitetes Anion.

Eine bevorzugte organische Gruppe ist eine aromatische Gruppe der Formel A_yAr-, die dem primären Amin der Formel A_yArNH₂ entspricht. In dieser Formel weisen die

Variablen die folgenden Bedeutungen auf: Ar ist ein aromatischer Rest, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Biphenyl, Pyridinyl und Triazinyl; A ist ein Substituent am aromatischen Rest, der unabhängig ausgewählt ist aus einer zuvor beschriebenen bevorzugten funktionellen Gruppe oder A ist ein linearer, verzweigter oder zyklischer Kohlenwasserstoffrest (der vorzugsweise 1-20 Kohlenstoffatome enthält), unsubstituiert oder mit einer oder mehreren dieser funktionellen Gruppen substituiert ist; und x eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, wenn Ar gleich Phenyl ist, 1 bis 7 wenn Ar gleich Naphthyl ist, 1 bis 9 wenn Ar gleich Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Biphenyl ist, oder 1 bis 4 wenn Ar Pyridinyl ist oder 1 bis 2 wenn Ar Triazinyl ist. Wenn A eine $(C_2-C_4\text{-Alkylenoxy})_xR'$ -Gruppe ist, ist es bevorzugt eine Polyethoxylat-Gruppe, eine Polypropoxylat-Gruppe oder ein statistisches oder Blockgemisch der beiden. Besonders bevorzugte organische Gruppen sind die in den folgenden Beispielen angegebenen.

Ein bevorzugtes modifiziertes Kohlenstoffprodukt umfasst Kohlenstoff und eine gebundene organische Gruppe, die a) eine aromatische Gruppe und b) mindestens eine Gruppe der Formel SO_2NR_2 oder $SO_2NR(COR)$ aufweist. Vorzugsweise ist R unabhängig Wasserstoff, ein substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{20} -Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C_3-C_{20} -Alkenyl, $(C_2-C_4\text{-Alkylenoxy})_xR'$ oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl; R' ist Wasserstoff, ein substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{20} -Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C_3-C_{20} -Alkenyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{20} -Alkanoyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aroyl; und x ist gleich 1 bis 40. Besonders bevorzugte aromatische Gruppen umfassen $p\text{-C}_6H_4SO_2NH_2$, $p\text{-C}_6H_4SO_2NHC_6H_13$, $p\text{-C}_6H_4SO_2NHCOCH_3$, $p\text{-C}_6H_4SO_2NHCOC_6H_11$ und $p\text{-C}_6H_4SO_2NHCOC_6H_5$.

Die zuvor genannten modifizierten Kohlenstoffprodukte sind in nicht-wässrigen Tintenformulierungen brauchbar. Daher stellt die Erfindung eine verbesserte Tintenzusammensetzung bereit, die ein Solvens und ein modifiziertes Kohlenstoffprodukt enthält, an das eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe gebunden ist. Es können andere bekannte Tintenzusätze in die Tintenformulierung eingebracht sein. Es liegt auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung, eine Tintenformulierung zu verwenden, die ein Gemisch aus unmodifiziertem Kohlenstoff mit den modifizierten Kohlenstoffprodukten enthält.

Im allgemeinen besteht eine Tinte aus vier Grundkomponenten: (1) einem Farbmittel oder Pigment, (2) einem Vehikel oder Lack, das während des Druckens als ein Träger dient, (3) Additive zum Verbessern der Druckfähigkeit, des Trocknens und der gleichen und (4) Solventien zum Einstellen der Viskosität, des Trocknens und der Kompatibilität der anderen Tintenkomponenten. Für eine allgemeine Diskussion der

Eigenschaften, Herstellung und Verwendung von Tinten siehe *The Printing Manual*, 5. Aufl., R.H. Leach u.a., Hrsg. (Chapman & Hall, 1993).

Die erfindungsgemäßen modifizierten Kohlenstoffprodukte können mittels Standardtechniken entweder als eine Prädispersion oder als Feststoff in eine Tintenformulierung eingearbeitet werden. Die Verwendung der erfindungsgemäßen modifizierten Kohlenstoffprodukte kann einen beträchtlichen Vorteil und Kosteneinsparungen bedeuten, indem die Mahlschritte reduziert werden, die bei herkömmlichen kohlenstoffartigen Materialien wie Rußen üblicherweise verwendet werden. Die erfindungsgemäßen modifizierten Kohlenstoffprodukte können auch eine verbesserte Spritzbarkeit bereitstellen.

Wie im folgenden ausführlicher gezeigt wird, können die erfindungsgemäßen nicht-wässrigen Tinten und Beschichtungsformulierungen verbesserte optische Eigenschaften zeigen.

Die zuvor angegebenen modifizierten Kohlenstoffprodukte können auch in nicht-wässrigen Beschichtungszusammensetzungen wie Anstrichfarben oder Oberflächenlacken verwendet werden. Somit ist eine Ausführungsform der Erfindung eine verbesserte Beschichtungszusammensetzung, die ein Solvens, ein Bindemittel und ein modifiziertes Kohlenstoffprodukt enthält, an das eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe gebunden ist. Andere herkömmliche Beschichtungsadditive können in die nicht-wässrigen Beschichtungszusammensetzungen eingearbeitet sein.

Beschichtungsformulierungen können je nach den Bedingungen und Erfordernissen des Endverbrauchers stark variieren. Im allgemeinen enthalten Beschichtungssysteme bis zu 30 Gew.-% Kohlenstoff. Der Harzgehalt kann stark, bis zu nahezu 100 %, variieren. Beispiele umfassen Acryl-, Alkyd-, Urethan-, Epoxyharze, Cellulose-Derivate und dergleichen. Der Solvensgehalt kann zwischen 0 und 80 % variieren. Beispiele umfassen aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Polyalkohole, Ketone, Ester und dergleichen. Zwei andere allgemeine Klassen von Additiven sind Füllstoffe und Modifizierer. Beispiele für Füllstoffe sind andere färbende Pigmente, Tone, Talle, Kieselserden und Karbonate. Füllstoffe können bis zu 60 % zugegeben werden, je nach den Erfordernissen des Endverbrauchs. Beispiele für Modifizierer sind Fließ- und Verlaufshilfsmittel und Biozide, die mit weniger als 5 % zugegeben werden.

Die erfindungsgemäßen modifizierten Kohlenstoffprodukte können in eine nicht-wässrige Beschichtungszusammensetzung mittels Standardtechniken entweder als eine Prädispersion oder als ein Feststoff eingearbeitet werden. Was die nicht-wässrigen Tintenzusammensetzungen betrifft, kann die Verwendung eines modifizierten Kohlenstoffproduktes, an das eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe

gebunden ist, einen beträchtlichen Vorteil und Kosteneinsparungen durch Reduzierung der Mahlschritte, die bei herkömmlichen kohlenstoffartigen Materialien verwendet werden, bedeuten. Die erfindungsgemäß modifizierten Kohlenstoffprodukte können auch eine verbesserte Spritzbarkeit bereitstellen.

Die folgenden Beispiele sollen die beanspruchte Erfindung veranschaulichen, sie jedoch nicht einschränken.

Wenn nichts anderes angegeben ist, wurden BET-Stickstoffoberflächen, die gemäß ASTM D-4820 erhalten wurden, für Oberflächenmessungen verwendet. CTAB-Flächen wurden gemäß ASTM D-3765 erhalten. DBPA-Daten wurden gemäß ASTM D-2414 erhalten.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung von Methylethersulfanilamid PEG 750

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Methylethersulfanilamid PEG 750, das in Beispielen 8, 9 und 27 verwendet wird. Sulfanilamid (3,74 g), 85 %iges Kaliumhydroxid (1,2 g) und 30 ml Acetonitril wurden unter Stickstoffatmosphäre vereinigt. Das Gemisch wurde auf 60-70°C erhitzt und eine geringe Menge (< 1 ml) Wasser wurde zugegeben. Nachdem etwa eine Stunde lang bei 60-70°C gerührt wurde, wurde eine Lösung von Methylethermethansulfonat PEG 750 (15 g) in 15 ml Acetonitril über einen Zeitraum von 10 Min. zugegeben. Dieses Gemisch wurde bei 60-70°C mindestens 14 weitere Stunden gerührt.

Die Reaktion wurde aufgearbeitet, indem zunächst das Solvens unter reduziertem Druck entfernt wurde. Dieses Material wurde mit 75 ml Methylenchlorid verdünnt und mit entionisiertem Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Methylenchloridlösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und im Vakuum eingeengt, wobei man das Produkt als ein Öl erhielt, 13,45 g (82 % Rohausbeute). ¹H-NMR-Analyse ergab eine Reinheit von 80 %.

Beispiel 2

Herstellung von Methylethersulfanilamid PEG 350

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von Methylethersulfanilamid PEG 350, das in Beispiel 10 verwendet wird. Sulfanilamid (2,41 g), 85 %iges Kaliumhydroxid (0,78 g) und 20 ml Acetonitril wurden unter einer Stickstoffatmosphäre vereinigt. Das Gemisch wurde auf 60-70°C erhitzt und eine geringe Menge (< 1 ml) Wasser wurde zugegeben. Nach etwa einstündigem Rühren bei 60-70°C wurde eine Lösung von Methylethermethansulfonat PEG 350 (5 g) in 5 ml Acetonitril fünf Minuten lang zugegeben. Dieses Gemisch wurde bei 60-70°C mindestens weitere vier Stunden gerührt.

Die Reaktion wurde aufgearbeitet, indem der pH des Gemisches mit Essigsäure auf etwa 5 eingestellt wurde und dann das Solvens unter reduziertem Druck entfernt wurde. Dieses Material wurde mit 75 ml Methylenechlorid verdünnt und entionisiertem Wasser (D.I. water) und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Methylenchloridlösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und im Vakuum eingeengt, wobei man das Produkt als ein Gel erhielt, 4,93 g (84 % Rohausbeute). $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ergab eine Reinheit von 68 %.

Beispiel 3

Herstellung von N¹-(Polyoxyethylen(2)-cetylether)-sulfanilamid

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von N¹-(Polyoxyethylen(2)-cetylether)-sulfanilamid, das in Beispiel 11 verwendet wird. Sulfanilamid (2,0 g) und 85 %iges Kaliumhydroxid (0,66 g) wurden unter Stickstoff vereinigt und mit 15 ml Acetonitril verdünnt. Das Gemisch wurde auf 60-70°C erhitzt und dann wurden etwa 3 Tropfen entionisiertes Wasser und Tetrabutylammoniumhydroxid (1,18 ml einer 1,0 M Lösung in Methanol) zugegeben. Das Gemisch wurde bei 60-70°C 22 Stunden lang gerührt.

Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2 Tropfen Essigsäure aufgearbeitet und das Solvens wurde unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 95 ml Methylenchlorid verdünnt und mit entionisiertem Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Methylenchloridphase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und dann unter reduziertem Druck abgezogen, wobei man das Produkt erhielt, 4,19 g (88 % Rohausbeute). $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ergab eine Reinheit von 90 %.

Beispiel 4

Herstellung eines Rußproduktes

Sulfanilamid (5,0 g), 14.4 ml 6 N HCl und 25 ml entionisiertes Wasser wurden vereinigt und das Gemisch wurde erhitzt, falls dies notwendig war, um das Sulfanilamid aufzulösen. Die Lösung wurde in einem Eisswasserbad abgekühlt. Ein Ruß mit einer Oberfläche von 58 m²/g und einem DBPA von 46 ml/100 g (100 g) wurde in 400 ml entionisiertem Wasser suspendiert und die gerührte Aufschlammung wurde in einem Eisswasserbad gekühlt. Natriumnitrit (2,2 g) wurde in etwa 20 ml entionisiertem Wasser aufgelöst und diese Lösung wurde über mehrere Minuten zu der Sulfanilamidlösung zugegeben.

Nach 10-20 Minuten bei 0-5°C wurde die Diazoniumlösung zu der Aufschlammung des Rußes in Wasser zugegeben. Gasentwicklung war innerhalb von etwa 5 Minuten sichtbar. Die Aufschlammung wurde aus dem Eisbad entfernt und das Rühren wurde fortgesetzt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Produkt kann durch

Verdampfen des Wassers entweder bei reduziertem Druck bei etwa 110°C oder in einem Trockenschrank bei etwa 125°C isoliert werden. Alternativ kann das Produkt mittels Vakuumfiltration und Waschen mit Wasser, um Nebenprodukte zu entfernen, isoliert werden. Das Produkt weist gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ -Gruppen auf.

Beispiel 5

Herstellung eines Rußproduktes

Die Vorgehensweise von Beispiel 4 wurde verwendet, wobei eine äquimolare Menge Acetylsulfanilamid-Natriumsalz das Sulfanilamid in dem vorhergehenden Verfahren ersetzte. Man erhielt ein Produkt, an das $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCOCH}_3$ -Gruppen gebunden waren.

Beispiel 6

Herstellung eines Rußproduktes

Die Behandlung wurde unter neutralen bis basischen Bedingungen durchgeführt, wobei die Vorgehensweise von Beispiel 4 wiederholt wurde und zu der Mischung aus Ruß und Wasser ein geringer Überschuss von konzentriertem Ammoniumhydroxid gegenüber der Menge an HCl, die in dem Diazoniumbildungsschritt eingesetzt wurde, zugegeben wurde, und zwar ein Überschuss von etwa 5 %. (Auf diese Weise behandelter Ruß ist etwas dispergierbarer in Wasser und sollte zuerst in verdünnter HCl-Lösung aufgeschlemmt werden, bevor er durch Filtrieren isoliert wird.) Das Produkt wies gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ -Gruppen auf.

Beispiel 7

Herstellung eines Rußproduktes

Die Behandlung wurde unter neutralen bis basischen Bedingungen durchgeführt, wobei die Vorgehensweise von Beispiel 5 wiederholt wurde und zu dem Gemisch aus Ruß und Wasser ein geringer Überschuss von konzentriertem Ammoniumhydroxid gegenüber der in dem Diazoniumbildungsschritt verwendeten Menge an HCl zugegeben wurde, und zwar etwa 5 % Überschuss. (Auf diese Weise behandelter Ruß ist etwas dispergierbarer in Wasser und sollte zuerst in verdünnter HCl-Lösung aufgeschlammt werden, bevor er mittels Filtration isoliert wird.) Man erhielt ein Produkt mit gebundenen $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCOCH}_3$ -Gruppen.

Beispiel 8

Herstellung eines Rußproduktes

Dieses Behandlungsverfahren war ähnlich demjenigen von Beispiel 4. Zu einer Lösung von 13,1 g Methylethersulfanilamid PEG 750 aus Beispiel 1 in 100 ml entionisiertem Wasser wurden 3,6 ml konzentrierte HCl und 50 ml entionisiertem Wasser zugegeben. Die Lösung wurde in einem Eisswasserbad gekühlt. Eine Suspension von 25 g

eines Rußes mit einer Oberfläche von 58 m²/g und einem DBPA von 46 ml/100g in 100 ml wurde in einem Eisswasserbad gekühlt.

Zu der Methylethersulfanilamid-PEG 750-Lösung wurde eine Lösung von 1,00 g Natriumnitrit in 10 ml entionisiertem Wasser zugegeben, um das Diazoniumsalz zu bilden. Es wurden insgesamt 0,14 g Sulfaminsäure (0,1 Äquivalent) zugegeben, um überschüssige salpetrige Säure zu reduzieren. Diese Lösung wurde in zwei gleiche Teile aufgeteilt. Ein Teil wurde zu der wässrigen Aufschämmung von Ruß in Wasser zugegeben. Gas entwickelte sich aus der Aufschämmung und das Rühren wurde fortgesetzt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. In diesem Fall wurde das trockene Rußprodukt durch Verdampfen in einem Vakuumtrockenschrank bei 110°C gewonnen, wobei man 30,1 g (etwa 98 % des erwarteten Gewichts) erhielt. Man erhielt ein Produkt mit gebundenen p-C₆H₄SO₂NH(C₂H₄O)₁₆CH₃-Gruppen.

Beispiel 9

Herstellung eines Rußproduktes

Diese Vorgehensweise war analog derjenigen von Beispiel 8, wobei geringere Mengen eingesetzt wurden. In diesem Fall wurde das Diazonium, das aus 1,0 g Sulfanilamid PEG 750 (Beispiel 1), 0,27 ml konzentrierter HCl und 0,08 g NaNO₂ gebildet wurde, zur Behandlung von 10 g Ruß verwendet. Man erhielt ein Produkt, das gebundene p-C₆H₄SO₂NH(C₂H₄O)₁₆CH₃-Gruppen enthielt.

Beispiel 10

Herstellung eines Rußproduktes

Diese Behandlung wurde analog derjenigen von Beispiel 8 mit halbem Maßstab durchgeführt, wobei das Diazonium hergestellt wurde aus 3,66 g Sulfanilamid PEG 350 aus Beispiel 2, 1,82 ml konzentrierter HCl und 0,50 g NaNO₂. Eine Hälfte dieser Lösung wurde zur Behandlung von 12,5 g Ruß verwendet. Man erhielt ein Produkt mit gebundenen p-C₆H₄SO₂NH(C₂H₄O)₇CH₃-Gruppen.

Beispiel 11

Herstellung eines Rußproduktes

Diese Behandlung war mit Beispiel 10 identisch, wobei 3,52 g N¹-(Polyoxyethylen-(2)-cetyl ether)-sulfanilamid aus Beispiel 3 anstelle des Sulfanilamids PEG 350 verwendet wurden. Man erhielt ein Produkt mit gebundenen p-C₆H₄SO₂NH(C₂H₄O)₂C₁₆H₃₃-Gruppen.

Beispiel 12

Herstellung eines Rußproduktes

Ein Ruß mit einer Oberfläche von 58 m²/g und einem DBPA von 46 ml/100 g wurde verwendet. Eine Suspension von 50 g dieses Rußes wurde durch Rühren in 450 g Wasser hergestellt. Eine Lösung von 0,85 g NaNO₂ in 4 g kaltem Wasser wurde langsam zu einer Lösung von 0,94 g Anilin und 1,98 g konzentrierter Salpetersäure in 5 g Wasser,

die in einem Eisbad gekühlt wurden, zugegeben. Es wurde Benzoldiazoniumnitrat gebildet. Nach 15-minütigem Rühren wurde das Gemisch zu der gerührten Rußsuspension zugegeben. Es wurden Blasen freigesetzt. Nachdem die Blasenbildung aufhörte, wurde das Produkt mittels Filtration gesammelt, zwei mal mit Wasser gewaschen und in einem Trockenschrank bei 125°C getrocknet. Das Rußprodukt wies gebundene Phenylgruppen auf.

Beispiel 13

Herstellung eines Rußproduktes

Ein Ruß mit einer Oberfläche von 58 m²/g und einem DBPA von 46 ml/100 g wurde verwendet. Eine Suspension von 50 g dieses Rußes wurde durch Rühren in 450 g Wasser hergestellt. Eine Lösung von 5,12 g NaNO₂ in 15 g kaltem Wasser wurde langsam zu einer Lösung von 1,40 g p-Phenetidin und 1,98 g konzentrierter Salpetersäure in 5 g Wasser, die in einem Eisbad gekühlt wurde, zugegeben. Es wurde 4-Ethoxybenzoldiazoniumnitrat gebildet. Nach 15-minütigem Rühren wurde das Gemisch zu der gerührten Rußsuspension zugegeben. Es wurden Blasen freigesetzt. Nach 30 Minuten wurde das Produkt durch Filtration gesammelt, zwei mal mit Wasser gewaschen und in einem Trockenschrank bei 125°C getrocknet. Das Rußprodukt wies gebundene p-C₆H₄OC₂H₅-Gruppen auf.

Beispiel 14

Herstellung eines Rußproduktes

Ein Ruß mit einer Oberfläche von 58 m²/g und einem DBPA von 46 ml/100 g wurde verwendet. Eine Suspension von 50 g dieses Rußes wurde durch Rühren in 450 g Wasser hergestellt. Eine Lösung von 0,85 g NaNO₂ in 4 g kaltem Wasser wurde langsam zu einer Dispersion von 2,98 g 4-Tetradecylanilin, 1,98 g konzentrierter Salpetersäure und 4 ml Aceton in 15 g Wasser, die in einem Eisbad gekühlt wurden, zugegeben. Es wurde 4-Tetradecylbenzoldiazoniumnitrat gebildet. Nach 15-minütigem Rühren wurde das Gemisch zu der gerührten Rußsuspension zugegeben. Es wurden Blasen freigesetzt. Nach 30 Minuten wurde das Produkt durch Filtration gesammelt, mit Wasser und Tetrahydrofuran (THF) gewaschen und in einem Trockenschrank bei 125°C getrocknet. Das Rußprodukt wies gebundene p-C₆H₄C₁₄H₂₉-Gruppen auf.

Beispiel 15

Herstellung von Polyoxyethylen(4)laurylethersulfanilamid

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Polyoxyethylen(4)laurylether-sulfanilamid, das in den Beispielen 17 und 18 verwendet wird. Zu einem Gemisch von Polyoxyethylen(4)laurylether (10 g) und 10 ml Methylenchlorid unter Stickstoffatmosphäre wurde Pyridin (4,37 g) zugegeben. Nachdem alle Materialien gelöst waren, wurde

Methansulfonylchlorid (3,48 g) zugegeben und die Temperatur unter 40°C gehalten. Nach etwa einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch mit 10 ml Methylenchlorid verdünnt und es wurde weitere 21 Stunden gerührt.

Die Reaktion wurde aufgearbeitet, indem mit 50 ml Methylenchlorid verdünnt wurde und mit entionisiertem Wasser, verdünnter HCl-Lösung und verdünnter Natriumhydroxidlösung gewaschen wurde. Die Methylenchloridlösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, dann unter reduziertem Druck verdampft, wobei man das Produkt erhielt, 10,49 g (86 % Rohausbeute). $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ergab eine Reinheit von 83 %. Dieses Produkt, Polyoxyethylen(4)laurylethermethansulfonat, wurde in dem folgenden Verfahren verwendet.

Sulfanilamid (1,88 g) und 85 % Kaliumhydroxid (0,61 g) wurden unter Stickstoff vereinigt und mit 15 ml Acetonitril verdünnt. Das Gemisch wurde auf 60-70°C erhitzt und dann wurden etwa 3 Tropfen entionisiertem Wasser und Tetrabutylammoniumhydroxid (1,1 ml einer 1,0 M-Lösung in Methanol) zugegeben. Polyoxyethylen(4)laurylethermethansulfonat (4,0 g), aufgelöst in 5 ml Acetonitril, wurde zugegeben. Das Gemisch wurde 22 Stunden lang bei 60-70°C gerührt. Weiteres Acetonitril (20 ml) wurde nach drei Stunden zugegeben.

Die Reaktion wurde aufgearbeitet, indem etwa 6 Tropfen Essigsäure zugegeben wurden und das Solvens dann unter reduziertem Druck entfernt wurde. Der Rückstand wurde mit 75 ml Methylenchlorid verdünnt und mit entionisiertem Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Methylenchloridphase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, dann unter reduziertem Druck verdampft, wobei man das Produkt erhielt, 4,27 g (91 % Rohausbeute). $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ergab eine Reinheit von 88 %.

Beispiel 16

Herstellung von N¹-Hexylsulfanilamid

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von N¹-Hexylsulfanilamid, das in den Beispielen 19 und 20 verwendet wird. Sulfanilamid (10,0 g) und 85 % Kaliumhydroxid (2,79 g) wurden unter Stickstoff vereinigt und mit 100 ml Acetonitril verdünnt. Das Gemisch wurde auf 60-70°C erhitzt und dann wurde Tetrabutylammoniumhydroxid (5,6 ml einer 1,0 M-Lösung in Methanol) zugegeben. n-Hexylbromid (9,12 g) wurde zu dem Reaktionsgemisch zugegeben und anschließend wurde mit 20 ml Acetonitril nachgespült. Das Gemisch wurde 23 Stunden lang bei 60-70°C gerührt.

Die Reaktion wurde aufgearbeitet, indem das Solvens unter reduziertem Druck entfernt wurde und dann mit 100 ml Ethylacetat verdünnt wurde. Diese Lösung wurde mit entionisiertem Wasser, gesättigtem Natriumbikarbonat und gesättigter

31.03.00

Natriumchloridlösung gewaschen. Die Ethylacetatphase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, dann unter reduziertem Druck verdampft, wobei man das Produkt erhielt, 12,93 g (87 % Rohausbeute). Dieses Material wurde aus 50 %igem wässrigem Ethanol umkristallisiert, wobei man 9,90 g Produkt (69,8 % Ausbeute) erhielt.

Beispiel 17

Herstellung eines Rußproduktes

Polyoxyethylen(4)laurylethersulfanilamid aus Beispiel 15 (3,38 g), 1,63 ml konzentrierte HCl, 10 ml Aceton und 50 ml entionisiertes Wasser wurden vereinigt. Die Lösung wurde in einem Eiswasserbad gekühlt. Ein Ruß mit einer Oberfläche von 58 m²/g und einem DBPA von 46 ml/100 g (11,25 g) wurde in 50 ml entionisiertem Wasser suspendiert und die gerührte Aufschämmung wurde in einem Eiswasserbad gekühlt. Natriumnitrit (0,50 g) wurde in etwa 20 ml entionisiertem Wasser aufgelöst und diese Lösung wurde über mehrere Minuten zu der Sulfanilamidlösung zugegeben.

Nach 10-20 Minuten bei 0-10°C wurde die Diazoniumlösung in zwei gleiche Teile aufgeteilt. Ein Teil wurde zu der Rußaufschämmung in Wasser zugegeben. Innerhalb von 5 Minuten war Gasentwicklung sichtbar. Die Aufschämmung wurde aus dem Eisbad entfernt und das Rühren wurde fortgesetzt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Produkt wurde durch Verdampfen des Wassers bei reduziertem Druck bei etwa 110°C isoliert. Das Produkt wies gebundene p-C₆H₄SO₂NH(C₂H₄O)₄C₁₂H₂₅-Gruppen auf.

Beispiel 18

Herstellung eines Rußproduktes in Gegenwart von Ammoniumhydroxid

Ein Ruß mit einer Oberfläche von 58 m²/g und einem DBPA von 46 ml/100 g (11,25 g) wurde in einem Gemisch aus 0,68 ml konzentriertem Ammonium-hydroxid und 50 ml entionisiertem Wasser suspendiert und die gerührte Aufschämmung wurde in einem Eiswasserbad gekühlt. Der verbleibende Teil der Diazoniumlösung aus Beispiel 17 wurde zu der Rußaufschämmung in Wasser zugegeben. Innerhalb von etwa 5 Minuten war Gasentwicklung sichtbar. Die Aufschämmung wurde aus dem Eisbad entfernt und das Rühren wurde fortgesetzt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Produkt wurde durch Verdampfen des Wassers bei reduziertem Druck bei etwa 110°C isoliert. Das Produkt wies gebundene p-C₆H₄SO₂NH(C₂H₄O)₄C₁₂H₂₅-Gruppen auf.

Beispiel 19

Herstellung eines Rußproduktes

N¹-Hexylsulfanilamid aus Beispiel 16 (7,43 g), 7,2 ml konzentrierte HCl, 20 ml Aceton und 100 ml entionisiertes Wasser wurden vereinigt. Die Lösung wurde in einem Eiswasserbad gekühlt. Ein Ruß mit einer Oberfläche von 58 m²/g und einem DBPA von

31.03.00

46 ml/100 g (50 g) wurde in 200 ml entionisiertem Wasser suspendiert und die gerührte Aufschlämmung wurde in einem Eisswasserbad gekühlt. Natriumnitrit (2,20 g) wurde in etwa 20 ml entionisiertem Wasser aufgelöst und diese Lösung wurde über einige Minuten zu der Sulfanilamidlösung zugegeben.

Nach 10-20 Minuten bei 0-10°C wurde die Diazoniumlösung mit 0,28 g Sulfaminsäure behandelt und in zwei gleiche Teile geteilt. Ein Teil wurde zu der Rußaufschlämmung in Wasser zugegeben. Innerhalb von etwa 5 Minuten war Gasentwicklung sichtbar. Die Aufschlämmung wurde aus dem Eisbad entfernt und das Rühren wurde fortgesetzt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit mehreren Portionen entionisiertem Wasser gewaschen. Der feuchte Feststoff wurde bei reduziertem Druck bei etwa 110°C getrocknet. Das Produkt wies gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_13$ -Gruppen auf.

Beispiel 20

Herstellung eines Rußproduktes in Gegenwart von Ammoniumhydroxid

Ein Ruß mit einer Oberfläche von 58 m²/g und einem DBPA von 46 ml/100 g (50 g) wurde in einem Gemisch aus 3,0 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid und 200 ml entionisiertem Wasser suspendiert und die gerührte Aufschlämmung wurde in einem Eisswasserbad gekühlt. Der verbleibende Teil der Diazoniumlösung aus Beispiel 19 wurde zu der Rußaufschlämmung in Wasser zugegeben. Innerhalb von etwa 5 Minuten wurde Gasentwicklung sichtbar. Die Aufschlämmung wurde aus dem Eisbad entfernt und das Rühren wurde fortgesetzt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Produkt wurde mittels Filtration isoliert und mit mehreren Teilen entionisiertem Wasser gewaschen. Der feuchte Feststoff wurde bei reduziertem Druck bei etwa 110°C getrocknet. Das Produkt wies gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_13$ -Gruppen auf.

Beispiel 21

Bewertung von Rußprodukten in Glanztintensystemen

Die Rußprodukte der Beispiele 4-11 wurden in einer Standard-Heatset-Glanztintenformulierung bewertet, die auf einer Dreiwalzenmühle hergestellt wurde.

Die Rußproben wurden zum Mahlen auf einer Dreiwalzenmühle per Hand hergestellt, indem 15 g Ruß mit 35 g Mahl-Masterbatch, bestehend aus 9 Teilen LV-3427XL (Heatset Mahlvehikel, Lawter International, Northbrook, IL) zu einem Teil MAGIESOL 47 Öl, bis sämtliche Proben gleichmäßig benetzt waren. Dieses Gemisch wurde auf einer Kent Dreiwalzenmühle gemahlen, die bei 70°F betrieben wurde. Proben wurden durch Mischen mit einer gleichen Menge der Mahl-Masterbatch eingefördert und dann auf ein NIPRI production grindometer G-2 zur Beurteilung der Passage bzw. des Mahlgutes aufgebracht. Die Standards wurden üblicherweise vier mal durch die Mühle

31.03.10

geleitet. Weitere Durchgänge wurden durchgeführt, wenn der Ablesewert des Mahlgutes oberhalb 20 lag. Die fertige Tinte wurde hergestellt, indem das gemahlene Material mit einer gleichen Gewichtsmenge Mahl-Masterbatch gemischt wurde.

MAGIESOL ist eine eingetragene Marke für Öle, die von Magie Brothers, Franklin Park, IL erhältlich ist.

Die optischen Eigenschaften wurden an einer 3 mil Zeichnung bestimmt, die bei 141°C (285°F) drei Minuten lang getrocknet worden war. Zur Messung der L*, a* und b*-Daten wurde ein Hunter Kolorimeter verwendet. Die optische Dichte wurde mit einem MacBeth RD918 Dichtemesser bestimmt. Der Glanz wurde mit einem BYK Gardner Glanzmesser Modell 4527 bestimmt.

Die Daten für die Mahlfähigkeit für Rußprodukte der Beispiele 7-14 und die optischen Eigenschaften der erhaltenen Tinten sind im folgenden angegeben. Die Zahlen in den Mahldatentabellen sind in Microns angegeben, die auf einem G-2 Grind Gauge gemessen wurden und zeigen den Level, bei dem 3 defekte Körnchen auf dem Grind Gauge nachgewiesen werden.

Diese Daten zeigen, dass sämtliche der in den Beispielen 4-11 beschriebenen Rußprodukte zur Herstellung von Tinten verwendet werden können. Die meisten Rußprodukte der Beispiele ergeben eine sogenannte Jetter Tinte (niedriger L*), und einige dieser Rußprodukte dispergieren in dem Mahlvehikel rascher als der Standardruß. Die verbesserte Dispersionsrate und Farbqualität sind Eigenschaften, die in der Druckindustrie in höchstem Maße erwünscht sind.

Mahldaten

Kohlenstoffart/ Anzahl der Mahl durch- gänge	1	2	3	4	5	6
Standard unbe- handelt	50	40	31	11	a	a
Beispiel 4	50	48	30	10	a	a
Beispiel 5	50	46	26	8	a	a
Beispiel 6	50	30	25	5	a	a
Beispiel 7	50	50	12	0	a	a
Beispiel 8	50	50	13	0	a	a
Beispiel 9	50	50	23	6	a	a
Beispiel 10	50	50	40	42	42	15
Beispiel 11	50	37	25	9	a	a

*Mahlen nach 4 Durchgängen beendet

Optische Eigenschaften

Kohlenstoff aus Beispiel #	Optische Dichte	Glanz (60°)	Hunter Kolorimeter		
			L*	a*	b*
Standard unbehandelt	1,94	115	5,70	-0,46	-2,28
4	2,22	109	3,18	-0,30	-1,40
5	2,12	108	3,82	-0,28	-1,36
6	2,35	90	2,39	-0,23	-1,19
7	2,07	110	4,45	-0,39	-1,62
8	2,25	114	3,05	-0,26	-0,96
9	1,99	113	5,15	-0,40	-2,13
10	2,26	113	3,13	-0,23	-1,10
11	2,18	100	3,58	-0,12	-0,30

Beispiel 22Bewertung von Rußprodukten in Glanztintensystemen

Die Rußprodukte der Beispiele 12-14 wurden in derselben Glanztintenformel wie in Beispiel 21 beurteilt, wobei auf gleiche Weise vorgegangen wurde. Die Daten in den Tabellen zeigen, dass die Rußprodukte der Beispiele 12-14 ebenfalls zur Herstellung von Tinten verwendet werden können.

Mahldaten

Mahldaten/Anzahl der Mahldurchgänge	1	2	3	4	5	6
Standard unbehandelt	50+	25	20	11	-	-
12	50+	36	31	20	20	18
13	50+	34	30	18	21	21
14	50+	42	20	18	18	18

Optische Eigenschaften

Kohlenstoff aus Beispiel #	Optische Dichte	Glanz (60°)	L*	Hunter Kolorimeter	
				a*	b*
Standard unbehandelt, 2. Versuch	2,23	108	5,41	-0,34	-1,52
12	2,47	112	3,07	-0,25	-0,62
13	2,45	107	3,16	-0,18	-0,59
14	2,40	95	3,86	-0,42	-0,85

Beispiel 23

Mahlergebnisse, die für die Dreiwalzenmühle der Beispiele 17-20 erhalten wurden

Die Rußprodukte der Beispiele 17-20 wurden in derselben Glanztintenformel wie in Beispiel 21 beurteilt, wobei auf dieselbe Weise vorgegangen wurde. Die Daten in den Tabellen zeigen, dass die Rußprodukte der Beispiele 17-20 ebenfalls zur Herstellung von Tinten verwendet werden können.

Mahldaten

Beispiel/Anzahl der Mahldurchgänge	1	2	3	4	5	6
17	50+	34	23	20	20	19
18	50+	34	30	16	18	18
19	50+	38	20	0	- ^a	- ^a
20	50+	34	28	22	11	8

^a Mahlen nach vier Mahldurchgängen beendet

Optische Eigenschaften

Behandelter Kohlenstoff aus Beispiel #	Optische Dichte	Glanz (60°)	Hunter Kolorimeter		
			L*	a*	b*
17	2,31	100	4,14	-0,02	0,26
18	2,34	100	4,17	-0,07	0,17
19	2,39	108	3,23	-0,38	-0,90
20	2,41	115	3,25	-0,35	-1,05

Beispiel 24

Herstellung eines Rußproduktes

Acetilsulfanilamid-Natriumsalz-Monohydrat (44,2 g) und 43,5 ml konzentrierte HCl wurden in 300 ml entionisiertem Wasser vereinigt. Das Gemisch wurde, falls notwendig, erhitzt, um das Acetilsulfanilamid aufzulösen, dann wurde in einem Eisswasserbad gekühlt. In einem separaten Becherglas wurden 50 g eines Rußes mit einer CTAB-Oberfläche von 350 m²/g und einem DBPA von 120 ml/100 g in 400 ml entionisiertem Wasser suspendiert und die gerührte Aufschämmung wurde in einem Eisswasserbad gekühlt. 6,6 g Natriumnitrit wurden in etwa 20 ml entionisiertem Wasser aufgelöst und diese Lösung wurde zu der Acetilsulfanilamidlösung zugegeben. Nach 10-20 Minuten bei 0-5°C wurde die eine Hälfte der Diazoniumlösung zu der Rußaufschämmung in Wasser zugegeben. Gasentwicklung war innerhalb etwa 5 Minuten sichtbar. Die Aufschämmung wurde von dem Eisbad entfernt und gerührt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet

wurde. Das Produkt kann durch Verdampfen des Wassers entweder bei reduziertem Druck bei etwa 110°C oder in einem Trockenschrank bei etwa 125°C isoliert werden. Alternativ kann das Produkt durch Vakuumfiltration und Waschen mit Wasser um Nebenproduksalte zu entfernen, isoliert werden. Im Trockenschrank getrocknete Ruß können mit Soxhlet-Extraktion unter Verwendung von 90 % Ethanol in Wasser gereinigt werden. Auf diese Weise erhielt man ein Produkt, das gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCOCH}_3$ -Gruppen aufwies.

Beispiel 25

Herstellung eines Rußproduktes

Diese Zubereitung war mit derjenigen von Beispiel 24 identisch, mit der Ausnahme, dass sie unter neutralen bis basischen Bedingungen durchgeführt wurde, indem zu dem Gemisch aus Ruß und Wasser ein geringer Überschuss konzentriertes Ammoniumhydroxid gegenüber der Menge an HCl, die in dem Diazoniumbildungsschritt verwendet wurde, nämlich etwa 5 % Überschuss, zugegeben wurde. (Auf diese Weise behandelter Ruß ist etwas dispergierbarer in Wasser und sollte zuerst in verdünnter HCl-Lösung aufgeschlämmt werden, bevor er durch Filtration isoliert wird.) Man erhielt ein Produkt, das gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCOCH}_3$ -Gruppen aufwies.

Beispiel 26

Herstellung eines Rußproduktes

Dieses Verfahren war identisch mit demjenigen von Beispiel 25, mit der Ausnahme, dass eine äquimolare Menge Sulfanilamid das Acetylsulfanilamid-Natriumsalz in jenem Beispiel ersetzt. Man erhielt ein Produkt, das gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ -Gruppen aufwies.

Beispiel 27

Herstellung eines Rußproduktes

Diese Behandlungsweise war ähnlich derjenigen von Beispiel 25. Zu einer Lösung von 221 g Methylethersulfanilamid PEG 750 (aus Beispiel 1) einer Reinheit von 62 Gew.-% in 2,1 l entionisiertem Wasser wurden 61 ml konzentrierte HCl zugegeben und mit 100 ml entionisiertem Wasser gespült. Die Lösung wurde in einem Eisswasserbad gekühlt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 8,0 g (0,95 Äquivalente) Natriumnitrit in 30 ml entionisiertem Wasser zugegeben, um das Diazoniumsalz zu bilden. Es wurden insgesamt 2,2 g Sulfaminsäure (0,1 Äquivalent) zugegeben, um den Überschuss an salpetriger Säure zu reduzieren.

Ein Ruß mit einer CTAB-Oberfläche von 350 m²/g und einem DBPA von 120 ml/100 g (50 g) wurden in einem Gemisch aus 450 ml entionisiertem Wasser und 25,5 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid suspendiert und dann in einem Eisswasserbad gekühlt. Eine Hälfte der Diazoniumlösung wurde zu der Rußaufschämmung zugegeben.

Aus der Reaktion entwickelte sich Gas und es wurde weiter gerührt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. In diesem Fall wurde der trockene Ruß durch Verdampfen in einem Vakuumtrockenschrank bei 125°C und anschließender Soxhlet-Extraktion mit 90 % Ethanol in Wasser gewonnen. Man erhielt ein Produkt, das gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{16}\text{CH}_3$ -Gruppen aufwies.

Beispiel 28

Herstellung eines Rußproduktes

Ein Ruß mit einer CTAB-Oberfläche von 350 m²/g und einem DBPA von 120 ml/100 g wurde verwendet. Eine Suspension von 50 g dieses Rußes wurde hergestellt, indem er in 450 g Wasser eingerührt wurde, das wenige Tropfen Isopropanol enthielt. Eine Lösung von 5,12 g NaNO₂ in 10 g kaltem Wasser wurde langsam zu einer Lösung von 5,62 g Anilin und 11,88 g konzentrierter Salpetersäure in 10 g Wasser zugegeben, die in einem Eisbad gekühlt wurde. Es wurde Benzoldiazoniumnitrat gebildet. Nach 15-minütigem Rühren wurde das Gemisch zu der gerührten Rußsuspension zugegeben. Es wurden Blasen freigesetzt. Als sich kein Gas mehr bildete, wurde das Produkt durch Filtration gesammelt, zwei mal mit Wasser gewaschen und in einem Trockenschrank bei 125°C getrocknet. Das Rußprodukt wies gebundene Phenylgruppen auf.

Beispiel 29

Herstellung eines Rußproduktes

Ein Ruß mit einer CTAB-Oberfläche von 350 m²/g und einem DBPA von 120 ml/100 g wurde verwendet. Eine Suspension von 50 g dieses Rußes wurde hergestellt, indem er in 450 g Wasser eingerührt wurde, das einige Tropfen Isopropanol enthielt. Eine Lösung von 5,12 g NaNO₂ in 15 g kaltem Wasser wurde langsam zu einer Lösung von 8,40 g p-Phenetidin und 11,88 g konzentrierter Salpetersäure in 10 g Wasser, die in einem Eisbad gekühlt wurde, zugegeben. Es wurde 4-Ethoxybenzoldiazoniumnitrat gebildet. Nach 15-minütigem Rühren wurde das Gemisch zu der gerührten Rußsuspension zugegeben. Es wurden Gasblasen freigesetzt. Nach 30 Minuten wurde das Produkt durch Filtration gesammelt, zwei mal mit Wasser gewaschen und in einem Trockenschrank bei 125°C getrocknet. Das Rußprodukt wies gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppen auf.

Beispiel 30

Herstellung eines Rußproduktes

Ein Ruß mit einer CTAB-Oberfläche von 350 m²/g und einem DBPA von 120 ml/100 g wurde verwendet. Eine Suspension von 50 g dieses Rußes wurde hergestellt, indem er in 450 g Wasser eingerührt wurde, das einige Tropfen Isopropanol enthielt. Eine Lösung von 5,12 g NaNO₂ in 10 g kaltem Wasser wurden langsam zu einer Dispersion von 17,91 g 4-Tetradecylanilin, 11,88 g konzentrierter Salpetersäure und 20 ml

Aceton in 100 g Wasser, die in einem Eisbad gekühlt wurde, zugegeben. Es wurde 4-Tetradecylbenzoldiazoniumnitrat gebildet. Nach 15-minütigem Rühren wurde das Gemisch zu der gerührten Rußsuspension zugegeben. Es wurden Gasblasen freigesetzt. Nach 30 Minuten wurde das Produkt durch Filtration gesammelt, mit Wasser und Tetrahydrofuran (THF) gewaschen und in einem Trockenschränk bei 125°C getrocknet. Das Rußprodukt wies gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ -Gruppen auf.

Beispiel 31

Verwendung von Rußprodukten in Beschichtungszusammensetzungen

Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung von Rußprodukten in gehärteten Acrylzusammensetzungen. Ein oberflächen-behandelter Ruß mit einer Oberfläche von 560 m²/g und einem DBPA von 100 ml/100 g und ein Ruß mit einer CTAB-Oberfläche von 350 m²/g und einem DBPA von 120 ml/100 g wurden als Bezugsruße verwendet.

Die Beschichtungszusammensetzungen wurden wie folgt hergestellt. In jede Stahlkugelmühle mit 1,89 l (eine halbe Gallone) wurden eingefüllt: 2,1 kg $6,35 \times 10^{-3}$ m (1/4") Stahl-Kugeln, 3,3 kg $1,27 \times 10^{-2}$ m (1/2") Stahl-Kugeln, 282 g Mahl-Masterbatch (64 Teile ACRYLOID AT 400 Harz : 30 Teile n-Butanol : 6 Teile Methyl-n-amylketon), und 30 g Ruß. Die Mühlentöpfe wurden bei 44 UpM auf einer Kugelwalzenmühle, die bei 82 UpM (Paul O. Abbe Modell 96806 oder äquivalent) betrieben wurde, für die angegebene Zeit gedreht. Den Mühlen wurden Proben direkt auf einer Hegman-Grind Gauge zu den angegebenen Zeiten entnommen. Mahlmesswerte bzw. Grind Gauge-Werte über 7 werden allgemein als vollständige Vermahlung akzeptiert. Die Daten sind im folgenden angegeben.

Die fertige Beschichtungsformulierung wurde hergestellt, indem zunächst jede Mühle mit 249 g AT-400 Harz reduziert und eine Stunde lang gedreht wurde. Eine zweite Reduktion wird durch Zugabe von 304 g eines Gemisches von 33 Teilen AT-400 Harz; 35,3 Teilen CYMEL 303 Melamin-Formaldehyd Harz, 7,2 Teilen Methyl-n-amylketon; 8,5 Teilen Cellosolveacetat, 1,8 Teilen CYCAT 4040 (ein Säurekatalysator aus Toluolsulfonsäure und Isopropyl); 0,3 Teile FLUORAD FC 431 Additiv; 14 Teile n-Butanol; und einstündiges Wälzen durchgeführt.

ACRYLOID ist eine eingetragene Marke für Harze, die von Rohm & Haas, Philadelphia, PA erhältlich sind. CYMEL und CYCAT sind eingetragene Marken für Produkte, die von American Cyanamid, Stamford, CT erhältlich sind. FLUORAD ist eine eingetragene Marke für ein Beschichtungsadditiv, das von 3M, St. Paul, MN erhältlich ist.

Die optischen Dichten wurden auf einem 3 mil Film auf einer versiegelten Leneta-Karte bestimmt, die 30 Minuten lang luftgetrocknet worden war und dann 30 Minuten lang bei 121°C (250°F) getrocknet bzw. gebrannt wurde. Die Mahldaten entsprechen den

Hegman-Werten, wenn 5 "Sand"-partikel einen Cluster bilden. Werte "0" für Sand weisen darauf hin, dass Sand während der gesamten Ablesung vorliegt.

Diese Daten zeigen, dass die Fußprodukte der Beispiele 24-30 in einer gehärteten Acrylzusammensetzung verwendet werden können. Bei gleichen Mahlzeiten geben einige dieser Produkte eine Jetter-Beschichtung wie der Standard.

Beispiel Nr.	Mahlvorgang 2 h	Mahlvorgang 4 h	Mahlvorgang 6 h	Mahlvorgang 23 h	Mahlvorgang 25 h	Mahlvorgang 48 h	KU ^b	Glanz	L*	a*	b*
Oberflächenbehandelter Standard	4,2	5,5	6,2	7,2	7,2	nd ^e	91	88	1,68	0,12	0,38
Oberflächenbehandelter Standard ^a	4,4	4,0 ^c	—	—	—	59 ^d	96	96	1,03	-0,07	-0,20
Unbehandelter Standard ^a	4,8	5,2 ^c	—	—	—	7,5 59 ^h	113	95	1,02	-0,10	-0,34
24	3	4	6,6	5	8+	nd ^e	98	88	1,19	0,06	0,04
25	5	6	7,1	6,5	8+	nd ^e	98	85	1,21	0,07	0,00
26	3	5,5	5,9	7,2	8+	nd ^e	98	90	1,23	0,00	0,04
27	3	4,5	5,4	8+	— ^d	nd ^e	100	88	1,57	0,00	0,26
28	2,2	4,8	6,3	8+	8+	nd ^e	92	91	1,58	0,09	0,26
29	3,2	3,8	3,5	— ^d	— ^d	— ^d	88	91	1,00	-0,04	-0,12
30	1	1,1	0,9	2	2	5,5 ^f	89	92	1,43	0,09	0,30

^a Separater Lauf mit oberflächenbehandelten Standard für 59 Stunden, mit eingeschränkter Probeentnahme.

^b Viskosität gemessen in Krebseinheiten (KU) auf einem Brookfield KU-1 Viskometer. ^c Proben bei 3 Stunden entnommen. ^d Material ist zu viskos, um auf dem Grind Gauge einen Abstrich zu machen. ^e Mahlen nach 25 Stunden beendet. ^f Mahlinstrument nach der ersten Reduktion abgelesen.

Beispiel 32**Verwendung von Rußprodukten in Beschichtungszusammensetzungen**

Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung von Rußprodukten in Acryl-Enamel-Zusammensetzungen. Ein oberflächenbehandelter Ruß mit einer Oberfläche von 560 m²/g und einem DBPA von 100 ml/100 g wurde als ein Bezugsruß verwendet. Die Rußprodukte der Beispiele 29 und 30 wurden vor der Verwendung einer Soxhlet-Extraktion mit Tetrahydrofuran unterzogen.

Das Mahlgut wurde in einem Farbshaker mit einem Gemisch von 200 g 4,76 x 10⁻³ m (3/16") Chromstahlkugeln, 2,19 g der Rußprobe und einem Mahlvehikel, das aus 19,9 g eines 80/20-Gemisches von DMR-499 Acrylic Mixing Enamel [PPG Finishes, Strongsville, OH] und Xylol bestand, durchgeführt. Die gesamte Mahlzeit betrug 2 Stunden. Die Proben wurden auf einem Hegman-Gerät zu den unten angegebenen Intervallen bewertet. Nachdem der Mahlzyklus vollständig war, wurde die endgültige Formulierung durch Zugabe von 23,3 g DMR-499, 17,3 g Xylol und 1,4 g DXR-80 Urethanhärtter [PPG Finishes, Strongsville, OH] zu jeder Mühle und Schütteln für weitere 15 Minuten hergestellt.

Ein 3 mil Abstrich jeder dieser Formulierungen wurde auf einer versiegelten Leneta-Karte hergestellt. Der Film wurde 30 Minuten lang luftgetrocknet, dann bei 60°C (140°F) 30 Minuten lang getrocknet. Dieser Film wurde zur Bewertung der im folgenden angegebenen optischen Eigenschaften verwendet. Die Mahldaten entsprechen Hegman-Werten, wenn 5 "Sand"-Partikel einen Cluster bilden. Werte "0" für Sand geben an, dass während der gesamten Ablesung Sand vorliegt. Diese Daten zeigen, dass die Rußprodukte der Beispiele 26, 29 und 30 zur Herstellung von Acrylenamel-Zusammensetzungen mit guter Spritz- bzw. Strahlfähigkeit verwendet werden können.

Mahldaten

Beispiel/Zelt (min)	20	30	40	50*	60	70	90	120	Endformulierung
Oberflächenbehandelter Ruß	0,5	4,5	5	6+	8	7,2	8	8	8
26	5,2	6	6,6	6,9	6,2	7	8	8	8
30	0,5	0	4	4,1	0,6	0,5	0,5	1,5	4,5
29	0	0	1	3,5	0,8	1,2	0,2	1,5	5,75

* Mahlen 18 Stunden lang ausgesetzt, dann wieder aufgenommen

Optische Eigenschaften

Beispiel	Glanz @ 60°	Hunter-Kolorimeter		
		L*	a*	b*
Unbehandelter Standard	92	0,59	-0,07	-0,28
26	95	0,39	-0,08	-0,18
30	88	0,88	0,07	-0,09
29	73	1,63	-0,01	-0,12

Beispiel 33

Herstellung von N¹-Hexanoylsulfanilamid

N¹-Hexanoylsulfanilamid wurde wie folgt hergestellt. Zu einem Gemisch von N⁴-Acetysulfanilamid (55,0 g) und Pyridin (54 ml) bei 95°C wurde Hexanoylchlorid (28,8 g) über einen Zeitraum von 20 Minuten zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion wurde durch Verdünnen mit 600 ml entionisiertem Wasser und Ansäuern mit wässriger HCl aufgearbeitet. Das Produkt dieser Reaktion, N⁴-Acetyl-N¹-Hexanoylsulfanilamid wurde durch Filtration isoliert und mit entionisiertem Wasser (700 ml) gewaschen, wobei man einen gebrochen weißen Feststoff erhielt. Dieses Material wurde direkt in den nächsten Schritt eingetragen.

N⁴-Acetyl-N¹-Hexanoylsulfanilamid aus dem vorhergehenden Schritt wurde mit Natriumhydroxid (24,6 g) in entionisiertem Wasser (200 ml) umgesetzt, während zum Rückfluss erhitzt wurde. Nach dreistündiger Reaktionszeit wurde das Erwärmen beendet und der pH der Lösung mit 2 N HCl auf 8 eingestellt. Die Lösung wurde in einem Eisbad gekühlt und dann abfiltriert, um Sulfanilamid zu entfernen. Das Filtrat wurde mit wässriger HCl auf pH 2 angesäuert, um das Produkt, N¹-Hexanoylsulfanilamid, 37,9 g, auszuscheiden. Dieses Material wurde aus heißem Ethanol (75 ml) umkristallisiert und durch Zugabe von 40 ml entionisiertem Wasser ausgeschieden, wobei man umkristallisiertes N¹-Hexanoylsulfanilamid, 24,8 g (43 % Gesamtausbeute) erhielt. H¹-NMR zeigte eine Reinheit von > 90 % an.

Beispiel 34

Herstellung von N¹,N¹-Bis(2-hydroxyethyl)sulfanilamid

N¹,N¹-Bis(2-hydroxyethyl)sulfanilamid wurde wie folgt hergestellt. (Dieses Verfahren wurde teilweise von G. DiModica und E. Angeletti, *Gazz. chim. ital.*, 1960, 90, 434-9 [CA 55:11344d] übernommen.) Ein Gemisch aus Natriumkarbonat (55,6 g), entionisiertem Wasser (120 ml), und Diethanolamin (57,8 g) wurde gerührt und auf 60-70°C erhitzt. Acetysulfanilylchlorid (116,8 g) wurde als ein Feststoff über eine Stunde lang zugegeben.

Entionisiertes Wasser (225 ml) wurde portionsweise während der Acetylsulfanillylchlorid-Zugabe zugegeben, um das Gemisch rührbar zu halten. Das Gemisch wurde weitere 3 Stunden lang bei 60-70°C gerührt, dann ließ man es etwa 16 Stunden lang auf Raumtemperatur abkühlen. Die Feststoffe wurden durch Filtration isoliert und mit 200 ml kaltem entionisiertem Wasser gewaschen.

Das Rohprodukt (170 g) wurde hydrolysiert, indem 4 Stunden lang mit 5 %iger NaOH-Lösung (675 ml) bei 60°C umgesetzt wurde. Die wässrige Lösung wurde mit drei Portionen Ethylacetat (1,5 l insgesamt) extrahiert. Die Extrakte wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und verdampft, wobei man das Produkt, N¹,N¹-Bis(2-hydroxyethyl)-sulfanilamid als einen gebrochen weißen Feststoff, 72,1 g (55,5 % Rohausbeute) erhielt.

Beispiel 35

Herstellung eines Rußproduktes

Dieses Beispiel zeigt ein alternatives Verfahren, bei dem die Verwendung von Säurezugabe nicht notwendig ist. Acetylsulfanilamid (10 g) wurden in 500 ml entionisiertem Wasser bei 90°C aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde ein Ruß mit einer Oberfläche von 58 m²/g und einem DBPA von 46 ml/100 g (100 g) zugegeben. Nachdem der Ruß in das Gemisch eingearbeitet war, wurde zu der Aufschämmung Natriumnitrit (3,24 g) in entionisiertem Wasser (10 ml) zugegeben. Es trat sofortige Gasentwicklung ein. Das Erwärmen wurde ausgesetzt und das Gemisch gerührt und auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen. Die Rußaufschämmung wurde bei 65°C zur Trockne verdampft. Das Produkt wies gebundene p-C₆H₄SO₂NHCOCH₃-Gruppen auf.

Beispiel 36

Herstellung eines Rußproduktes

Sulfabenzamid (26,0 g), 23,5 ml konzentrierte HCl, 25 ml Aceton und 100 ml entionisiertes Wasser wurden vereinigt und gerührt. Ein Ruß mit einer Oberfläche von 58 m²/g und einem DBPA von 46 ml/100 g (100 g) wurden in 500 ml entionisiertem Wasser suspendiert und die gerührte Aufschämmung wurde in einem Eisswasserbad abgekühlt. Natriumnitrit (6,50 g) wurde in etwa 25 ml entionisiertem Wasser aufgelöst und diese Lösung wurde über mehrere Minuten zu der Sulfabenzamidlösung zugegeben.

Nach 10-20 Minuten wurde die Diazoniumsalzlösung in zwei gleiche Teile aufgeteilt. Ein Teil wurde zu der Rußaufschämmung in Wasser zugegeben. Es wurde sofortige Gasentwicklung sichtbar. Es wurde weiter gerührt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit entionisiertem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde 16 Stunden lang bei 75°C getrocknet. Das Produkt wies gebundene p-C₆H₄SO₂NHCOC₆H₅-Gruppen auf.

Beispiel 37Herstellung eines Rußproduktes in Gegenwart von Ammoniumhydroxid

Ein Ruß mit einer Oberfläche von $58 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem DBPA von $46 \text{ ml}/100 \text{ g}$ (100 g) wurde in einem Gemisch aus 9,8 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid und 500 ml entionisiertem Wasser suspendiert und gerührt. Der verbleibende Teil der Diazoniumlösung von Beispiel 36 wurde zu der Rußaufschämmung in Wasser zugegeben. Es war sofortige Gasentwicklung sichtbar. Es wurde weiter gerührt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit entionisiertem Wasser gewaschen, dann 16 Stunden lang bei 75°C getrocknet. Das Produkt wies gebundene $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ -Gruppen auf.

Beispiel 38Herstellung eines Rußproduktes

$\text{N}^1\text{-Hexanoylsulfanilamid}$ (12,7 g) aus Beispiel 33, 11,8 ml konzentrierte HCl, 40 ml Aceton und 200 ml entionisiertes Wasser wurden vereinigt. Die Lösung wurde in einem Eiswasserbad gekühlt. Ein Ruß mit einer Oberfläche von $58 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem DBPA von $46 \text{ ml}/100 \text{ g}$ (50 g) wurde in 200 ml entionisiertem Wasser suspendiert und die gerührte Aufschämmung wurde in einem Eiswasserbad gekühlt. Natriumnitrit (3,24 g) wurde in etwa 20 ml entionisiertem Wasser aufgelöst und diese Lösung wurde über mehrere Minuten zu der $\text{N}^1\text{-Hexanoylsulfanilamid}$ -Lösung zugegeben.

Nach 10-20 Minuten bei $0-10^\circ\text{C}$ wurde die Diazoniumsalzlösung in zwei gleiche Teile aufgeteilt. Ein Teil wurde zu der Rußaufschämmung in Wasser zugegeben. Es war sofortige Gasentwicklung sichtbar. Die Aufschämmung wurde aus dem Eisbad entfernt und weiter gerührt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit mehreren Teilen entionisiertem Wasser gewaschen. Der feuchte Feststoff wurde bei 75°C getrocknet. Das Produkt wies gebundene $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCOC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen auf.

Beispiel 39Herstellung eines Rußproduktes in Gegenwart von Ammoniumhydroxid

Ein Ruß mit einer Oberfläche von $58 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem DBPA von $46 \text{ ml}/100 \text{ g}$ (50 g) wurde in einem Gemisch aus 4,9 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid und 200 ml entionisiertem Wasser suspendiert und die gerührte Aufschämmung wurde in einem Eiswasserbad gekühlt. Der verbleibende Teil der Diazoniumlösung aus Beispiel 38 wurde zu der Rußaufschämmung in Wasser zugegeben. Es war sofortige Gasentwicklung sichtbar. Die Aufschämmung wurde aus dem Eisbad entfernt und weiter gerührt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Produkt wurde durch Filtration

isoliert und mit mehreren Portionen entionisiertem Wasser gewaschen. Der feuchte Feststoff wurde bei 75°C getrocknet. Das Produkt wies gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCOC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen auf.

Beispiel 40

Herstellung eines Rußproduktes

$N^1,N^1\text{-Bis}(2\text{-hydroxyethyl})sulfanilamid$ (66,3 g) aus Beispiel 34, 66,8 ml konzentrierte HCl und 350 ml entionisiertes Wasser wurden vereinigt. Die Lösung wurde in einem Eiswasserbad gekühlt. Ein Ruß mit einer CTAB-Oberfläche von 350 m^2/g und einem DBPA von 120 ml/100 g (150 g) wurde in 1500 ml entionisiertem Wasser suspendiert und die gerührte Aufschämmung wurde in einem Eiswasserbad gekühlt. Natriumnitrit (17,6 g) wurde in etwa 60 ml entionisiertem Wasser aufgelöst und diese Lösung wurde über mehrere Minuten zu der $N^1,N^1\text{-Bis}(2\text{-hydroxyethyl})sulfanilamid$ -Lösung zugegeben.

Nach 10-20 Minuten bei 0-10°C wurde die Diazoniumsalzlösung als Ganzes zu der Rußaufschämmung in Wasser zugegeben. Es war sofortige Gasentwicklung sichtbar. Die Aufschämmung wurde aus dem Eisbad entfernt und weiter gerührt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit mehreren Teilen entionisiertem Wasser gewaschen. Der feuchte Feststoff wurde bei 60°C getrocknet. Das Produkt wies gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_2\text{OH})_2$ -Gruppen auf.

Beispiel 41

Herstellung eines Rußproduktes

Sulfabenzamid (93,9 g) wurde in einer Lösung von 340 ml 1 N Natriumhydroxid und 1700 ml entionisiertem Wasser aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde ein Ruß mit einer CTAB-Oberfläche von 350 m^2/g und einem DBPA von 120 ml/100 g (200 g) zugegeben. Nach 15 Minuten wurden 85 ml konzentrierter HCl langsam zu der Suspension zugegeben. Natriumnitrit (23,5 g) wurde in etwa 75 ml entionisiertem Wasser aufgelöst und diese Lösung wurde über mehrere Minuten zu der Sulfabenzamid-Lösung zugegeben. Es war sofortige Gasentwicklung sichtbar. Die Aufschämmung wurde aus dem Eisbad entfernt und weiter gerührt, bis keine weitere Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit mehreren Teilen entionisiertem Wasser gewaschen. Der feuchte Feststoff wurde bei 60°C getrocknet. Das Produkt wies gebundene $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ -Gruppen auf.

Beispiel 42

Mahlergebnisse mit Dreizwalzenmühle für Beispiele 36-39

Die Rußprodukte der Beispiele 36-39 wurden gemäß der im Beispiel 21 beschriebenen Verfahren auf Inkorporationsrate und optische Eigenschaften bewertet.

Die Daten in den folgenden Tabellen zeigen, dass die Produkte der Beispiele 36-39 zur Herstellung einer Tinte verwendet werden können. Die Produkte der Beispiele 38 und 39 zeigten eine verbesserte Inkorporation in das Mahlvehikel.

Probe/Durchgang #	Daten der Mahl-Feinheit					
	1	2	3	4	5	6
Unbehandelter Standard	50	37	21	19	- ^a	
Beispiel 36	50	48	32	30	30	29
Beispiel 37	50	46	30	22	20	22
Beispiel 38	32	23	20	20	- ^a	
Beispiel 39	20	22	20	18	- ^a	

^a Mahlen nach vier Mahldurchgängen beendet.

Die optischen Eigenschaften für Tinten, die aus den Rußprodukten der Beispiele 36-39 und einem unbehandelten Standard hergestellt wurden, wurden aus Drucken bestimmt, die mittels eines RNA-52 Druckfähigkeitstesters (Research North America Inc.) hergestellt wurden und sind in der folgenden Tabelle angegeben. Werte für Filmdicken von 1,0 und 2,0 Micron wurden aus der linearen Regression der Daten aus den Drucken berechnet, die zu Bereich von Filmdicken liegen.

Optische Eigenschaften von Drucken der Beispiele 36-39

Probe/Behandlung	Filmdicke (Micron)	Optische Dichte	L*	a*	b*	Glanz @ 60°
Unbehandelter Standard	1,0	1,32	25,35	1,34	3,57	39,88
"	2,0	2,13	5,28	0,70	0,37	51,85
Beispiel 36	1,0	1,15	30,91	1,60	4,88	34,98
"	2,0	1,85	10,59	1,28	2,59	47,52
Beispiel 37	1,0	1,27	27,63	1,41	3,90	39,77
"	2,0	2,06	6,18	1,05	1,32	51,81
Beispiel 38	1,0	1,31	25,30	1,55	4,28	37,92
"	2,0	2,01	8,02	0,91	1,17	45,43
Beispiel 39	1,0	1,27	26,71	1,43	3,98	37,50
"	2,0	2,06	6,32	0,86	0,84	49,92

Beispiel 43**Verwendung von Rußprodukten in Beschichtungszusammensetzungen**

Die Rußprodukte der Beispiele 40 und 41 wurden in gehärteten Acrylformulierungen wie in Beispiel 31 beschrieben verwendet. Die optischen Dichten dieser Beschichtungen, die durch Behandlung in der Kugelmühle für 96 Stunden erhalten wurden, sind im folgenden zusammengefasst. Diese Daten zeigen, dass die Rußprodukte der Beispiele 40 und 41 in einer gehärteten Acrylzusammensetzung verwendet werden können.

Beispiel #	L*	a*	b*	Optische Dichte ^a	Glanz bei 60°	Viskosität KU ^b
40	1,33	-0,01	-0,12	2,75	89,4	121
41	1,78	-0,01	-0,13	2,66	91,7	111

^a Optische Dichten gemessen mit einem MacBeth RD918 Dichtemesser.

^b Viskosität gemessen in Krebseinheiten auf einem Brookfield KU-1

Viskosimeter.

95 943 461.4

C 661

CABOT CORPORATION

Pl/lu/ks

Patentansprüche:

1. Nicht-wässrige Beschichtungszusammensetzung, umfassend ein nicht-wässriges Solvens und ein modifiziertes Kohlenstoffprodukt, das einen Kohlenstoff umfaßt, an den eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe gebunden ist, wobei die aromatische Gruppe an den Kohlenstoff direkt gebunden ist.
2. Nicht-wässrige Tintenzusammensetzung, umfassend ein nicht-wässriges Solvens und ein modifiziertes Kohlenstoffprodukt, das einen Kohlenstoff umfaßt, an den eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe gebunden ist, wobei die aromatische Gruppe an den Kohlenstoff direkt gebunden ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, die darüber hinaus ein anderes Farbpigment als Ruß umfaßt.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der aromatische Ring der aromatischen Gruppe eine Aryl-Gruppe ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der aromatische Ring der aromatischen Gruppe eine Heteroaryl-Gruppe ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die aromatische Gruppe eine Gruppe der Formel A_yAr^- ist, in der:
Ar ein aromatischer Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Biphenyl, Pyridinyl und Triazinyl;
A gleich Wasserstoff, eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R, OR, COR, COOR, OCOR, Halogen, CN, NR₂, SO₂NR₂, SO₂NR(COR), NR(COR), CONR₂, NO₂ und N=NR' ist; oder A ein linearer, verzweigter oder zyklischer Kohlenwasserstoffrest ist, der unsubstituiert ist oder substituiert ist mit einer oder mehreren der funktionellen Gruppen;

R jeweils unabhängig Wasserstoff ist, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₂₀-Alkenyl, (C₂-C₄-Alkylenoxy)_xR¹¹ oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl ist;

R' gleich Wasserstoff, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl ist;

R" gleich Wasserstoff, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₂₀-Alkenyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkanoyl oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aroyl ist;

x gleich 1-40 ist; und

y eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, wenn Ar gleich Phenyl ist, 1 bis 7 wenn Ar Naphtyl ist, 1 bis 9 wenn Ar gleich Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Biphenyl ist oder 1 bis 4 ist, wenn Ar gleich Pyridinyl ist, oder 1 bis 2 wenn Ar Triazinyl ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die aromatische Gruppe a) eine aromatische Gruppe und b) mindestens eine Gruppe der Formel SO₂NR₂ oder SO₂NR(COR) aufweist, in der R jeweils unabhängig Wasserstoff, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₂₀-Alkenyl, (C₂-C₄-Alkylenoxy)_xR¹¹, oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl ist; R' gleich Wasserstoff, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₂₀-Alkenyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkanoyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes Aroyl ist; und x gleich 1 bis 40 ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die aromatische Gruppe p-C₆H₄SO₂NH₂ ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die aromatische Gruppe p-C₆H₄SO₂NHC₆H₁₃ ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die aromatische Gruppe p-C₆H₄SO₂NHCOC₆H₁₃ ist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die aromatische Gruppe p-C₆H₄SO₂NHCOC₆H₁₁ ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Kohlenstoff Ruß, Graphit, glasartiger Kohlenstoff, feinzerteilter Kohlenstoff, aktivierte Holzkohle, aktivierter Kohlenstoff oder Gemische davon ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei der Kohlenstoff Ruß ist.
14. Modifiziertes Kohlenstoffprodukt, umfassend einen Kohlenstoff und eine gebundene organische Gruppe, die a) eine aromatische Gruppe und b) mindestens eine Gruppe der Formel SO_2NR_2 oder $\text{SO}_2\text{NR}(\text{COR})$ aufweist; in der R jeweils unabhängig Wasserstoff, ein substituiertes oder unsubstituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Alkenyl, $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkylenoxy})_x\text{R}'$ oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl ist; R' gleich Wasserstoff, ein substituiertes oder unsubstituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Alkenyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkanoyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aroyl ist; und x 1 bis 40 ist, wobei die aromatische Gruppe an den Kohlenstoff direkt gebunden ist.
15. Modifiziertes Kohlenstoffprodukt nach Anspruch 14, wobei der Kohlenstoff Ruß, Graphit, glasartiger Kohlenstoff, feinzerteilter Kohlenstoff, aktivierte Holzkohle, aktivierter Kohlenstoff oder Gemische davon ist.
16. Modifiziertes Kohlenstoffprodukt nach Anspruch 15, wobei der Kohlenstoff Ruß ist.
17. Modifiziertes Kohlenstoffprodukt nach Anspruch 16, wobei die aromatische Gruppe p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ ist.
18. Modifiziertes Kohlenstoffprodukt nach Anspruch 16, wobei die aromatische Gruppe p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_{13}$ ist.
19. Modifiziertes Kohlenstoffprodukt nach Anspruch 16, wobei die aromatische Gruppe p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCOCH}_3$ ist.
20. Modifiziertes Kohlenstoffprodukt nach Anspruch 16, wobei die aromatische Gruppe p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCOC}_5\text{H}_{11}$ ist.
21. Verfahren zum Verbessern der optischen Eigenschaften einer nicht-wässrigen Beschichtungszusammensetzung, umfassend den Schritt:

Einbringen eines modifizierten Kohlenstoffprodukts, das Kohlenstoff umfaßt, an den eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe gebunden ist, wobei die aromatische Gruppe an den Kohlenstoff direkt gebunden ist, in die nicht-wässrige Beschichtungszusammensetzung.

22. Verfahren zum Verbessern der optischen Eigenschaften einer nicht-wässrigen Tintenzusammensetzung, umfassend den Schritt:
 Einbringen eines modifizierten Kohlenstoffproduktes, das Kohlenstoff umfaßt, an den eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe gebunden ist, wobei die aromatische Gruppe an den Kohlenstoff direkt gebunden ist, in die nicht-wässrige Tintenzusammensetzung.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, wobei die aromatische Gruppe eine Gruppe der Formel A₁Ar- ist, in der Ar ein aromatischer Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Biphenyl, Pyridinyl und Triazinyl; A gleich Wasserstoff, eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R, OR, COR, COOR, OCOR, Halogen, CN, NR₂, SO₂NR₂, SO₂NR(COR), NR(COR), CONR₂, NO₂ und N=NR' ist, oder A ein linearer, verzweigter oder zyklischer Kohlenwasserstoffrest ist, der unsubstituiert ist oder substituiert ist mit einer oder mehreren der funktionellen Gruppen; R jeweils unabhängig Wasserstoff ist, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₂₀-Alkenyl, (C₂-C₄-Alkylenoxy)_xR" oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl ist; R' gleich Wasserstoff ist, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl; R" gleich Wasserstoff ist, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₂₀-Alkenyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkanoyl oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aroyl ist; x gleich 1-40 ist; und y eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, wenn Ar gleich Phenyl ist, 1 bis 7 wenn Ar Naphthyl ist, 1 bis 9 wenn Ar gleich Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Biphenyl ist oder 1 bis 4 ist, wenn Ar gleich Pyridinyl ist, oder 1 bis 2 wenn Ar Triazinyl ist.

24. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, bei dem die aromatische Gruppe a) eine aromatische Gruppe und b) mindestens eine Gruppe der Formel SO₂NR₂ oder SO₂NR(COR) aufweist, in der R jeweils unabhängig Wasserstoff, ein substituiertes

oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₂₀-Alkenyl, (C₂-C₄-Alkylenoxy)_xR', oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl ist; R' gleich Wasserstoff, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₂₀-Alkenyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkanoyl oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aroyl ist; und x gleich 1 bis 40 ist.

25. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, bei dem der Kohlenstoff Ruß, Graphit, glasartiger Kohlenstoff, feinzerteilter Kohlenstoff, aktivierte Holzkohle, aktivierter Kohlenstoff oder Gemische davon ist.
26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei der Kohlenstoff Ruß ist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.